

PatentWeb
HomeEdit
SearchReturn to
Patent List

Help

☐ Include in patent orderMicroPatent^(R) Worldwide PatSearch: Record 1 of 1

[no drawing available]

Family Lookup

JP07130372

SOLID POLYMER FUEL CELL ELECTRODE AND MANUFACTURE THEREOF

TOKYO GAS CO LTD

Inventor(s): SEKI TSUTOMU

Application No. 05297281 , Filed 19931103 , Published 19950519

Abstract:

PURPOSE: To enhance the performance of an electrode and remarkably enhance the performance of a fuel cell using this electrode by coating the whole surface layer of the electrode with a solid polymer electrolyte.

CONSTITUTION: When a process to coat the whole surface layer of an electrode with a solid polymer electrolyte is added to a usual process, as the solid polymer electrolyte for coating, styrenedivinylbenzenesulfonate resin, perfluorocarbonsulfonate resin and others are used. As a catalyst particle, platinum black powder, platinum alloy powder, platinum supported carbon black, palladium black and others are used. By adding this process, voltage is heightened 0.8-0.9V from the initial stage compared with a conventional cell, and almost the same tendency is kept even if current density is increased. The performance of the electrode is enhanced and the performance of a fuel cell is also remarkably improved.

Int'l Class: H01M00486 H01M00488 H01M00802 H01M00810

MicroPatent Reference Number: 002477289

COPYRIGHT: (C) 1995 JPO

PatentWeb
HomeEdit
SearchReturn to
Patent List

Help

For further information, please contact:

[Technical Support](#) | [Billing](#) | [Sales](#) | [General Information](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-130372

(43) 公開日 平成7年(1995)5月19日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/86	B			
	M			
4/88	Z			
8/02	E	9444-4K		
8/10		9444-4K		

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全5頁)

(21) 出願番号 特願平5-297281

(22) 出願日 平成5年(1993)11月3日

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72) 発明者 関 務

千葉県船橋市飯山満町3丁目1992番地59号

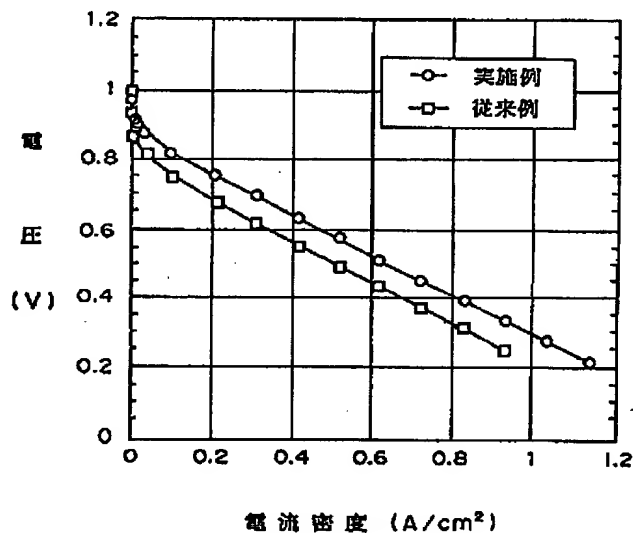
(74) 代理人 弁理士 加茂 裕邦

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用電極及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】触媒粒子、高分子電解質及びP T F Eの混合物を用いる形式の固体高分子型燃料電池用電極において、この電極の表面層の全面を高分子電解質でコーティングする。

【効果】触媒粒子、高分子電解質及びP T F Eの混合物を用いる形式の固体高分子型燃料電池用電極において、この電極の表面層の全面を高分子電解質でコーティングすることにより、その電極の特性を向上させ、これを用いた電池の性能を大幅に改善することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】触媒粒子、高分子電解質及びポリテトラフルオロエチレンの混合物を用いる形式の固体高分子型燃料電池用電極において、この電極の表面層の全面を高分子電解質でコーティングしてなることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項2】電極の表面層が、基材シートとしての撥水化カーボンペーパー上に形成された表面層であることを特徴とする請求項1記載の固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項3】高分子電解質がパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂である請求項1～2記載の高分子型燃料電池用電極。

【請求項4】触媒粒子、高分子電解質及びポリテトラフルオロエチレンの混合物を用いる形式の固体高分子型燃料電池用電極の製造方法において、この電極の表面層の全面を高分子電解質でコーティングすることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極の製造方法。

【請求項5】電極の表面層が、基材シートとしての撥水化カーボンペーパー上に形成された表面層であることを特徴とする請求項4記載の固体高分子型燃料電池用電極の製造法。

【請求項6】高分子電解質がパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂であることを特徴とする請求項4～5記載の固体高分子型燃料電池用電極の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体高分子型燃料電池用電極の製造方法に関し、より具体的には、固体高分子型燃料電池用電極の製造方法において、その電極層表面のガス拡散層の処理法に関する。

【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池は、イオン伝導体すなわち電解質が固体で且つ高分子である点に特徴を有するものであるが、その固体高分子電解質としては、具体的にはイオン交換樹脂膜等が使用され、この高分子電解質を挟んで負極及び正極の両電極を配置し、例えば負極側に水素を、また正極側には酸素又は空気を供給することにより電気化学反応を起こさせ、電気を発生させるものである。

【0003】その固体高分子電解質に接する負極及び正極の両電極としては、その電極中に反応を促進させるための触媒粒子が添加される形式のものが開発されてきているが、このように電極中に触媒を添加、使用する形式の電極の製造法についても、これまで種々のものが提案されてきており、その一つの系統として、その触媒粒子にさらにポリパーフルオロエチレン（PTFE）を混合する形式のものが知られている。

【0004】例えば、米国特許3297484号明細書では、白金ブラック、パラジウムブラック等の触媒粒

子、或いはこれらを炭素粒子に担持させた触媒粒子をポリテトラフルオロエチレン（PTFE）と混合した混練物を電極シートとし、これを高分子電解質としてのイオン交換樹脂膜に熱圧着する方法が、また、米国特許3432355号明細書では、その混練物を、別途PTFEのフィルム上にスラリーとして塗布して電極シートとし、これを高分子電解質としてのイオン交換樹脂膜に熱圧着する方法が提案されている。

【0005】この技術において、触媒粒子にそのようにPTFEを混合するのは、主としてその電極シート中で触媒層を形成する触媒成分を結合、結着させるためのものであるが、このように高分子電解質と電極シートとをただ接合するだけでは、反応サイト（反応域）が両者間の二次元的な界面に限られ、実質的な作用面積が小さい。

【0006】このため、これを改善する手法の一つとして、固体電解質としてのスチレンージビニルベンゼンスルホン酸樹脂膜に対し、触媒金属を担持したカーボン粉末とスチレンージビニルスルホン酸樹脂粉末とポリスチレン結合剤との混合物からなる電子ーイオン混合伝導体層を接合することにより、電極材料と固体高分子電解質との接点を多くし、反応サイトの三次元化を図ることが提案されている。

【0007】電気化学、53、No. 10（1985）、第812～817頁では、上記三次元化技術を紹介し、そのようにスチレンージビニルベンゼン系のイオン交換樹脂膜を電解質とした固体高分子型燃料電池においては、電子ーイオン混合伝導体層を設けたにしても、取り出し得る電流密度が低い等の難点がある旨指摘した上で、これに代わるパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂膜を使用する場合について、反応サイトを三次元化し、作用面積を上げる試みが紹介されている。

【0008】これによれば、固体高分子電解質としてパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂膜の一種であるNAFION膜を使用し、このNAFION膜の片面に無電解メッキ法（浸透法）により白金電極を接合して水素極すなわちアノード側電極とする一方、この電極の対極を構成する酸素極すなわちカソード側電極については、概略、以下の工程により製作されている。

【0009】まず、酸素極用の電極触媒粉末として、白金ブラック粉末又は10%の白金を担持したカーボン粉末（以下、「白金担持カーボン粉末」という）を用い、これにアンバーライトIR-120B（T-3）〔スチレンージビニルベンゼンスルホン酸樹脂、Na型、粒径30μmの粉末、Organo社製、商品名〕又はNAFION-117（パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂、H型、脂肪族アルコールと水との混合溶媒中5%溶液、Aldrich Chemical社製、商品名）を、種々の混合比で混合する。

【0010】次いで、上記各混合物に対し、PTFE

を、水懸濁液状で、白金ブラック粉末の場合は固形分量割合で30%、白金担持カーボン粉末の場合には同じく60%、添加し混練した後、この混練物を圧延してシート状とし、真空乾燥後、この酸素極シートを固体高分子電解質としてのNAFION膜に対して温度100°C、圧力210kg/cm²でホットプレスする、というものである。

【0011】これによれば、固体高分子電解質としてのNAFION膜に対し、これに一体に接合される酸素極にイオン交換樹脂を混入することにより、電極反応サイトの三次元化を図り、これによって分極特性を著しく向上させることができ、このイオン交換樹脂の混入による効果は、特に白金担持カーボンを電極触媒とした場合に大きい旨指摘されている。

【0012】そしてここでは、白金ブラック粉末又は白金担持カーボン粉末からなる触媒粒子が、これに混入された高分子電解質によりコーティングされ、また上記「白金ブラック粉末の場合は固形物重量割合で30%、白金担持カーボン粉末の場合には同じく60%」の割合で添加されたPTFEが、結着剤に相当している。

【0013】以上の技術では、その電極シートは、米国特許3432355号明細書の場合を除き、何れもその電極材料の混練物を圧延等によりシート化することにより作製されているが、この電極シートの作製すなわちシート化の態様としては、その基材として別途多孔性のペーパー又はシートを用い、これに触媒粒子等の触媒層形成成分を担持させる形式で行う手法も行われている。

【0014】この場合には、そのペーパー又はシートとして、例えば所定の気孔率及び厚さを有するカーボンペーパーを用い、これに対して、PTFE系のディスパージョンを含浸させた後、熱処理をし、この撥水化カーボンペーパー上に、触媒粒子等の電極構成成分を付着、担持させるものであるが、その一例として特公平4-162365号公報がある。

【0015】この公報の技術は、電極シートを構成する触媒層用微粉末として、白金触媒担持のカーボンブラックと触媒無担持のカーボンブラックとの混合物を用いる点に特徴を有するものであるが、そのシート化用として撥水化カーボンペーパーが使用され、触媒粒子を含む微粉末の混合物は、この撥水化カーボンペーパー上へ散布され、加熱下、プレスをすることによって付着されており、また、ここでもこれら触媒粒子はイオン交換樹脂で被覆され、PTFEで処理されている。

【0016】本発明者は、返ってPTFEを用いることなく、製造工程を簡略化し、その電池性能上も優れた固体高分子型燃料電池用電極を製造する方法を別途開発し、先に特許出願をしているが（特願平4-358058号、特願平4-358059号）、この場合にも、基材シートとしてそのような撥水化カーボンペーパーを使用する点では変わりはない。

【0017】上記技術では、溶媒中、触媒粒子としての白金担持カーボンブラックと固体高分子電解質（イオン交換樹脂）とをスラリーとし、これを撥水化カーボンペーパー上に膜状に塗布するか又は濾過形式で堆積、付着させるものであるが、その後の研究成果によると、そのスラリー中にPTFEをも添加、使用することも可能であり、さらに有効な効果が得られている。

【0018】このように、撥水化カーボンペーパーの使用の有無を問わず、触媒粒子及びこれに混入された高分子電解質からなる電極では、これを組み込んだ固体高分子型燃料電池中、その触媒粒子が高分子電解質及びガス相と共存しており、この三相界面をより多く確保することにより、電池の性能を向上させることができるが、これにPTFEを添加した場合には、これが結着剤としてだけではなく、ガス相を確保する効果もある反面、非導電性である面も持っている。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、そのガス拡散層におけるそのような機能、作用を含め、その電極の製造過程につき、さらに研究、検討を続けているうち、その触媒層面の全体を固体高分子電解質でコーティングすることにより、この電極の特性を向上させ、これを組み込んだ燃料電池の性能を格段に向上させ得ることを見出し、本発明に到達するに至ったものである。

【0020】すなわち、本発明は、触媒粒子、高分子電解質及びポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の混合物を用いる形式の固体高分子型燃料電池用電極の製造法において、この電極の表面層の全面を固体高分子電解質でコーティングする工程を付加することにより、この工程を経て得られる電極の特性を向上させ、これを組み込んだ電池の性能を格段に向上させることを目的とするものである。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明は、触媒粒子、高分子電解質及びPTFEの混合物を用いる形式の固体高分子型燃料電池用電極において、この電極の表面層の全面を固体高分子電解質によりコーティングしてなることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極を提供するのである。

【0022】また、本発明は、触媒粒子、高分子電解質及びポリテトラフルオロエチレンの混合物を用いる形式の固体高分子型燃料電池用電極の製造法において、この電極の表面層の全面を固体高分子電解質でコーティングする工程を付加することにより特徴とする固体高分子型燃料電池用電極の製造法を提供する。

【0023】この場合、そのコーティング用固体高分子電解質としては、スチレンージビニルベンゼンスルホン酸樹脂、パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂、等を使用することができるが、特にその優れた特性からして、例えばNAFION系等のパーフルオロカーボンスルホ

ン酸樹脂を用いるのが有利である。

【0024】また、その触媒粒子としては、白金ブラック粉末、白金合金粉末、白金担持カーボンブラック、パラジウムブラック粉末等、従来公知の触媒を同じく公知の形態でそのまま使用することができるが、前述電極反応サイトの三次元化、或いはこの三相界面をより多く確保する等の面からすると、これら粒子は、例えばパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂系の固体高分子電解質によりコーティングしたものであるのが望ましい。

【0025】さらに、固体高分子型燃料電池用電極は、電極シートとして適用されるのが通常であり、そのシート化としては、①その触媒構成材料を電池本体としての固体高分子電解質膜に付着させる、②その触媒構成材料を混練物として圧延等によりシート化する、③その懸濁液を、基材シートとしての撥水化カーボンペーパー上に付着させる、等各種態様で行われるが、本発明は、これらの何れの態様で得られたシートに対しても適用可能である。

【0026】また、本発明は、これらのうち、③触媒粒子、電解質及びPTFEからなるその触媒構成材料の懸濁液を、基材シートとしての撥水化カーボンペーパー上に付着させる態様を採る場合に特に有利であり、この態様自体が備える優れた利点に加え、本発明による効果をさらに有効に得ることができる。この場合、そのペーパーの撥水化剤としては、PTFE（テトラフルオロエチレン）系のものであるのが望ましい。ここで、PTFE（テトラフルオロエチレン）系とは、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、その他その共重合体等をも含む意味である。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明がこの実施例に限定されないことは勿論である。

① まず、白金ブラックをカーボンブラック粒子に対して50重量%の割合で担持した触媒粒子を準備し、この粒子に、全量に対して20重量%となる量のNAFION-117（パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂、Du Pont社製、商品名）のアルコール溶液を加え、均一に混合した。

【0028】② 次に、この混合液から溶媒を除去したが、この操作は、その混合液収容容器の下部から温度50°C、真空中で、12時間加熱することにより実施し、NAFION-117がコーティングされた触媒粒子を得、これに蒸留水を加えて水性懸濁液とした。

【0029】③ 一方、気孔率80%、厚さ0.4mmのカーボンペーパーにネオフロン（登録商標、ダイキン工業社製、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体）のディスパージョンを含浸させた後、熱処理を行い、ネオフロンで撥水化したカーボンペーパーを得た。この場合、その量的割合は、ネオフロンがその全体量中20重量%占めるよう調製した。

【0030】④ 次に、上記③で得た撥水化カーボンペーパー上で、上記②で得た触媒粒子の懸濁液を濾過し、この撥水化カーボンペーパー上に各コーティング触媒粒子を均一に堆積させた。その濾過操作は、この例の場合、撥水化カーボンペーパーを多孔板上に載置し、その上に上記懸濁液を注ぐ一方、下方を減圧して、溶媒のみを透過させる、いわゆるヌツツェ漏斗形式で実施した。

【0031】この場合、その濾過操作は、そのようなヌツツェ漏斗形式ではなく、撥水化カーボンペーパー上に、その懸濁液を注ぎながら、その上方から加圧する形式でも実施することができ、また、両手法を併用することも可能である。

⑤ 上記撥水化カーボンペーパー上に堆積した層がすなわち触媒層であるが、引続きその散布面に対し、本発明に係る構成すなわち固体高分子電解質の一種としてNAFION-117のアルコール溶液を噴霧し、これを触媒層に含浸させた後、⑥温度80°C、真空中で、12時間加熱し、溶媒を蒸発、除去した。

【0032】⑥ 比較例（従来例）として、以上①～⑤の工程のうち、⑤の工程を実施しないで、すなわち、撥水化カーボンペーパー上に堆積させた触媒層の面に対し、NAFION-117（固体高分子電解質）のアルコール溶液を噴霧し、これを触媒層に含浸させる工程を行わない点以外は、すべて同一にして電極シートを作製し、比較例（従来例）用とした。

【0033】以下、以上の諸工程①～⑤及び比較例としての⑥で作製した電極シートを使用し、これを固体高分子電解質膜と一体化した後、固体高分子型燃料電池用としてセットし、電池としての性能の変化等を測定、観察した例を説明する。

【0034】前述①～⑤の工程により作製した電極シートを用い、これを固体高分子電解質膜と組合せ、両者をセットした。これは、以上で作製した2枚の電極シートの間に固体高分子電解質膜（NAFION-117膜）を挟み、温度140°C、圧力100kgf/cm²の加圧下、60秒間プレスして作製し、これを供試用電池とした。

【0035】また、上記⑥で比較例用として作製した電極シート、すなわち、前述①～⑤の工程のうち⑤の工程を実施しないで作製した電極シートを使用し、この2枚のシート間に固体高分子電解質膜（NAFION-117膜）を挟み、温度140°C、圧力100kgf/cm²の加圧下、60秒間プレスして作製し、これを比較例用の供試電池とした。

【0036】本実施例では、燃料として水素を使用し、これをアノード側に供給する一方、カソード側には酸素を供給した。この両ガスの供給圧力はともに2atmとし、水素は75°Cで、酸素については25°Cで加熱し、また電池の温度を60°Cに保って操作し、測定した。

【0037】図1は、以上で各試電池について測定した電流密度とセル電圧との関係を示したものである。これによれば、実施例では、その電圧は、比較例に比べて、初期の段階から、0.8～0.9V程度も高く、電流密度が増加しても、ほぼ同じ傾向を示すことが分かる。このように、本発明では、その電極の特性を向上させ、またこれを用いた電池の性能を大幅に改善することができる。

【0038】

【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば、触媒粒子、高分子電解質及びP T F Eの混合物を用いる形式の固体高分子型燃料電池用電極において、この電極の表面層の全面を固体高分子電解質でコーティングすることにより、その電極の特性を向上させ、これを用いた電池の性能を大幅に改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例及び比較例で製作した各供試電池について測定した電流密度とセル電圧との関係を示す図。

【図1】

